

Posudek doktorské disertační práce Mgr. Martina Vargy:

Study of electrical and dielectric properties of conducting polymers

Téma práce, tj. studium elektrické vodivosti vybraných vodivých polymerů na bázi polypyrrolu (PPy) a polyanilinu (PANI), je v centru vědecké pozornosti už přes 30 let, protože se jedná o materiály s velkými aplikačními perspektivami a zajímavou (i když velice složitou) fyzikou. Přesto je zatím chování vodivosti velmi vzdálené od plného pochopení, jak názorně dokazuje i předložená práce, která se zabývá vlivem celé řady faktorů na stejnosměrnou (DC) i střídavou (AC) vodivost a na jejich teplotní závislosti: typem vzorku a jeho mikrostruktury, typem oxidantů a dopantů, teplotou polymerizace, dekorací stříbrem, přirozeným a urychleným stárnutím a vlivy dehydratace a alkalického prostředí. Je přesvědčivě demonstrováno, že chování vodivosti je ovlivněno komplexní strukturou vykazující heterogenity připravovaných vzorků na mikroskopické, mezoskopické (řádu nm) i makroskopické (řádu μm) úrovni.

Obsáhlá práce (111 stran), sepsaná poměrně slušnou angličtinou, začíná stručným výčtem vodivých konjugovaných polymerů a řady teoretických modelů pro transport jejich nábojů, popisujících jak kovovou, tak polovodičovou teplotní závislost s kritickou závislostí mezi nimi (přechod polovodič–kov – MIT) a též fenomenologii stárnutí polymerů. V teoretické části je citována existující bohatá literatura (přes 100 referencí) s řadou formulí, z nichž mnohé jsou pak využity pro interpretaci získaných výsledků. K této části nemám mnoho připomínek. Uvítal bych zde podrobnější strukturální popis polaronové a bipolaronové vodivosti, aby čtenář získal představu o ideálním mikroskopickém mechanismu vodivosti v těchto polymerech. Dále bych uvítal lepší popis rovnic (1.46) a (1.47) pro kritické závislosti vodivosti u perkolačního prahu s kritickými exponenty t nad perkolačním prahem a s pod ním. S tím souvisí i podle mne nevhodné použití těchto závislostí pro fity podivného chování některých vzorků kompozitů PPy se stříbrem na obr. 3.15, kde vodivost roste s koncentrací stříbra nemonotónně.

V druhé části je uveden popis experimentálních metod pro měření teplotních závislostí DC a AC vodivosti a popis měřených vzorků, jednak ve tvaru lisovaných tablet a jednak tenkých filmů. Všechny vzorky byly získány ve spolupráci s jinými institucemi, nicméně bych uvítal jejich podrobnější popis a charakterizaci. Zde upozorňuji ještě na překlepy v rov. 2.4, která dává levou stranu identicky rovnou nule.

V dalších částech jsou už uvedeny výsledky měření DC vodivosti v závislosti na podmínkách přípravy vzorků s fity jejich teplotních závislostí, většinou v celém měřeném oboru 5–300 K. Ukazuje se však, že zpravidla nelze celý tento teplotní obor nafitovat jedním modelem. Jelikož lze s jistotou předpokládat, že všechny vzorky jsou heterogenní na mezoskopické nebo/i makroskopické úrovni, byly též vyzkoušeny sériové či paralelní kombinace prvků v ekvivalentních schématech s vodivostí popsanou jednotlivými modely, nebo i jejich

kombinace. Zde jsem postrádal obecnou diskusi kritérií, pro jak velkou vodivost, v jakém teplotním oboru a pro jaké modely zvolit sériovou nebo paralelní kombinaci. I kandidát sám poznamenává, že někdy výběr modelů a jejich kombinace nejsou jednoznačné. Teplotní závislosti a jejich fity jsou pak prezentovány na standardních grafech jako logaritmus vodivosti v závislosti na logaritmu teploty ale také pomocí tzv. Zabrodského grafu, který je snáze interpretovatelný a citlivější na přesnost experimentu a kvalitu fitu. Lze říci, že prezentovaná kvalita fitů byla obecně dobrá, ale diskuse výběru fitovacích modelů často chyběla. Mám obecný dojem, že v celé práci byl kladen poněkud nepřiměřeně silný důraz na fitování teplotních závislostí DC vodivosti všech vzorků, i když výsledky fitů nebyly často fyzikálně názorné, snadno interpretovatelné nebo i realistické. Obecnější kvalitativní či fenomenologické charakteristiky teplotních závislostí by podle mne často stačily pro rozumnou diskusi výsledků.

Co se týče studovaných vzorků, byly to tablety PPy z nanotrubelek (PPy-NT) či granulí oxidované 6 různými způsoby, z nichž největší vodivost vykazoval PPy-NT-FeCl₃, který byl pak dále také charakterizován magnetorezistencí. Pro tento materiál, fitovaný sériovou kombinací rezistorů splňujících 3D hoppingový model VRH a mocninný zákon (PL), který převládá při vyšších teplotách, byly vyhodnoceny i některé mikroskopické parametry, jako lokalizační délka nábojů cca 5 nm ve shodě s jinými odhady. Fitování ostatních méně vodivých vzorků PPy, i když to bylo detailně diskutováno, neposkytovalo jednoznačně rozumné fyzikální údaje o mechanismech vodivosti.

V případě PANI bylo též studováno 6 typů vzorků tablet (většinou z granulárních zrn) s různými oxidanty za přítomnosti různých kyselin. Byl zjištěn obecně silnější pokles vodivosti s poklesem teploty než v případě PPy a fitovací modely nedávaly jednoznačně rozumné výsledky. Nejvodivější byl vzorek PANI-G-FeCl₃(MSA), který byl dále studován v závislosti na koncentraci dopantu metan-sulfonové kyseliny MSA. Zde upozorňuji, že pokojová vodivost vzorku PANI-G-APS(MSA) v Tab. 3.3 nesouhlasí s obr. 3.5. Fitování bylo pomocí sériové kombinace rezistorů s modelem pro kovy (MET) a paralelní kombinací rezistorů s hoppingovým modelem a arrheniovskou závislostí. Největší vodivost vykazoval vzorek s 0.5 M koncentrací MSA. Bylo též studováno 5 různých tenkých filmů PANI s perspektivou pro aplikace jako čidlo amoniaku. Takové čidlo bylo též v práci připraveno (popis je v posledním paragrafu 4.4) a vyzkoušeno pro koncentrace do 2000 ppm NH₃, která vede k významnému poklesu vodivosti v průběhu několika minut. Tento exponenciální pokles byl taky kvantifikován a fitován pro různé koncentrace amoniaku a 5 různých typů filmů. Experimentální uspořádání na obr. 4.23 jsem však nepochopil a nenašel jsem ani údaje o tloušťce a podložkách filmů.

V práci byl dále studován vliv počáteční polymerační teploty T_p (-20 až 40°C) na standardní typ PANI-G-APS(HCl). Zatímco při pokojové teplotě byl tento vliv na vodivost zanedbatelný, při teplotách nízkých byl výrazný a vodivost rostla s poklesem T_p . Dále byl studován vliv typu a

koncentrace šablony (templátu) na morfologii PPy částic a následně vodivost příslušných tablet. Nejvyšší vodivost byla získána pro templát metyl oranž (MO) s koncentrací 2,2 mM. I v případě těchto teplotních závislostí vodivosti byly provedeny a vyhodnoceny fity stejným modelem, použitým pro PPy-NT-FeCl₃.

Další kategorií studovaných vzorků byly kompozity PANI a PPy se stříbrem až do 30 obj.% Ag. Zde některé vzorky vykazovaly překvapivě pokles pokojové vodivosti s růstem koncentrace Ag až do perkolačního prahu okolo 20% (viz obr. 3.15). Takové závislosti, zřejmě způsobené makroskopickými nehomogenitami ve vzorcích, nelze však popisovat kritickým exponentem pod perkolačním prahem (rov. 1.47). Nicméně i pro tyto vzorky byly analyzovány teplotní závislosti vodivosti, které pod perkolačním prahem vykazovaly také polovodičové chování. Pro koncentrace nad 20% Ag byl analyzován pouze jeden typ vzorku PPy s velkou vodivostí nad 100 S/cm, který obsahoval velké shluky Ag a vykazoval nemonotonní pokles vodivosti s růstem koncentrace Ag, opět svědčící o nehomogenitách. Tento typ vykazoval kovovou teplotní závislost, dokazující existenci properkolovaných klastrů Ag. Upozorňuji, že v obr. 3.18b a v tab. 3.12 není vysvětlen význam rezistivity ρ_r a jsou pro ni tam uvedeny nesprávné jednotky.

Poslední oddíl v práci se věnuje analýze stability vodivosti vzorků, vlivu vlhkosti a deprotonace v alkalickém prostředí a dlouhodobému stárnutí. Dehydratace tablet PANI ve vakuu, která vede k poklesu vodivosti až o faktor 2, je analyzována modelem difuze. U PPy tablet je podobná závislost pro granulární vzorky, zatímco PPy-NT jsou ve vakuu zcela stabilní. Pro filmy PANI je pokles vodivosti ve vakuu daleko výraznější (až o 2 řády) a příslušný mechanismus nesouvisí s difúzí vody a není vyjasněn. Efekt deprotonace vlivem alkalického prostředí byl studován pro tablety PPy-NT až do 10 M koncentrace NH₄OH a NaOH nejen DC technikou, ale též AC kapacitními měřeními do 1 MHz. Nejen vodivost ale i permitivita klesá s rostoucí koncentrací zásad. Teplotní závislosti byly opět analyzovány stejným modelem, jako pro méně vodivé vzorky PPy. Vzorek PPy v 10 M roztoku NaOH byl měřen AC metodou a spektra vodivosti vykazovala univerzální frekvenční závislost s platem konstantní vodivosti na nízkých frekvencích (viz obr. 4.9), která by měla odpovídat přímo měřené DC vodivosti. Tato shoda není v práci explicitě diskutována, a proto bych se na ni rád zeptal při obhajobě. Permitivita byla fenomenologicky fitována dvěma až třemi relaxacemi typu Cole-Cole, z nichž dvě nízkofrekvenčnější vykazovaly Arrheniovské teplotní závislosti s podobnými aktivačními energiemi jako DC vodivost, a byly tedy připsány efektům nehomogenní vodivosti. Mikroskopické modely pro chování dielektrické funkce z AC měření se nafilovat nepodařilo, což poněkud zpochybňuje i spolehlivost fitů z DC měření. Dlouhodobé stárnutí (do dvou let) různě připravovaných tablet PPy vykazovalo patrný exponenciální pokles vodivosti, ale v rovnicích 4.11 a 4.12 ji popisujících chybí zřejmě člen s asymptotickou hodnotou vodivosti σ_∞ , uváděnou v tab. 4.4. V obr. 4.14 jsou uváděny též hodnoty veličiny σ_τ , jejíž význam jsem nenašel. Zde u obr. 4.15 a 4.16 chybí text pod obrázky s údajem, že jde o parametry při -100°C (též pro obr. 4.17). Stárnutí teplotních závislostí DC

vodivosti bylo též vyhodnocováno mikroskopickým modelem jako u vzorků nových a parametry modelu byly vyhodnoceny a diskutovány též jako funkce pokojové vodivosti. Krátkodobější stárnutí DC vodivosti tablet PPy-NT i PANI-G v řádu desítek hodin bylo studováno také při zvýšených teplotách 60-140°C. Pro teploty nad 100°C byl pokles vodivosti popsán roztaženou exponenciální závislostí (stretched exponential) a relaxační čas stárnutí vykazoval arrheniovskou teplotní závislost. Pokusná AC měření (obr. 4.22) ukazují, že příslušný pokles vodivosti je zřejmě způsoben částečnou deprotonací. Ale u obr. 4.22 chybí porovnání s chováním nového čerstvého vzorku. I dle kandidáta, analýza tohoto stárnutí zřejmě vyžaduje další studia.

Z uvedeného výčtu výsledků je jasně zřejmé, že práce obsahuje velikou řadu spolehlivě získaných užitečných experimentálních výsledků měření vodivosti a jejich teplotních závislostí, které byly vesměs kvantitativně vyhodnocovány existujícími teoretickými modely, při čemž kandidát prokázal jejich výbornou znalost. Vzhledem ke komplikovaným strukturám a nehomogenitám studovaných vzorků na všech délkových škálách až do mikrometrů zůstává však poněkud otevřenou otázkou spolehlivosti a jednoznačnosti těchto většinou mikroskopických interpretací.

Na závěr pár poznámek k formě sepsání. I když po věcné stránce nemám významnější výhrady, pro čtenáře je práce dosti těžko čitelná a poněkud nepřehledná. To je způsobeno velikým počtem často používaných zkratk, jejichž význam nebyl někdy ani u prvního výskytu v textu osvětlen. Na závěr je sice uveden dlouhý seznam používaných symbolů a zkratk, ale řada jich i v tomto seznamu chybí (T_A , APS, ARH, CELT, FIT, FTS, MET, MO, MWS). Dále bych práci vytkl, že řada obrázků není plně srozumitelná bez studia příslušného textu (někdy ani tento vše neuvádí), protože text pod obrázky a symboly v obrázcích jsou většinou příliš stručné a často neúplné (někdy chybí např. názvy vzorků a teploty měření). V práci jsou kromě několika překlepů a chyb i drobné nedokonalosti svědčící o kvapném dokončování, např. na několika místech v textu jsou čísla obrázků, sekcí a rovnic ještě zastoupena otazníky (??).

V práci postrádám seznam publikací kandidáta (nevím, zda se to vyžaduje). V bohatě citované literatuře (176 článků) jsem však našel 7 odkazů na jeho práce.

Přes všechnu zmíněnou kritiku není pochyb o tom, že kandidát vykonal řadu zajímavých a užitečných studií, při kterých jasně prokázal předpoklady k samostatné tvořivé práci. Tematika práce je velice nosná a uvedená disertace odhaluje, jak mnoho je potřeba v této oblasti ještě vykonat. Proto doporučuji, aby po řádné obhajobě byl Martinovi Vargovi udělen titul PhD.

V Praze, 4. 9. 2015

RNDr. Jan Petzelt DrSc.

Fyzikální ústav AV ČR, Praha